

# スパッタ法によるペロブスカイト型酸化物薄膜の作製とその応用に関する研究

著者	足立 秀明
号	1142
発行年	1990
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9949">http://hdl.handle.net/10097/9949</a>

氏 名 足 立 秀 明

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 平成 2 年 5 月 9 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 56 年 3 月

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

前期 2 年の課程修了

学 位 論 文 題 目 スパッタ法によるペロブスカイト型酸化物薄膜の作製  
とその応用に関する研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 齋藤 好民 東北大学教授 平井 正光

東北大学教授 山田 昌 東北大学教授 深瀬 哲郎

東北大学助教授 宮崎 照宣

## 論 文 内 容 要 旨

従来、バルクセラミックスの形態で用いられることの多かった酸化物材料においても薄膜化の重要性が認識され、研究が進められている。中でもペロブスカイト型酸化物強誘電体は、圧電性、電気光学効果等の特性が優れているため、薄膜化による新機能電子デバイスへの応用が期待されている。またペロブスカイト類型構造の酸化物超伝導体においても、最近超伝導臨界温度の高い物質の発見が相次ぎ、ペロブスカイト構造を基本とした酸化物材料が著しく注目を集めている。このような状況の中で、基礎物性解明および応用を目指したこの種の材料の薄膜化が、重要課題としてとり上げられている。しかしながら、ペロブスカイト類型物質は、従来の薄膜材料に比べて比較的複雑な結晶構造を持つため薄膜化することが難しく、且つ作製された薄膜においてバルクセラミックスと同程度の特性を得ることが課題となっていた。

本研究の目的は、これまであまり研究が進んでいなかったこの種の物質に対して、バルクセラミックスと同程度の良好な特性をもつ薄膜作製法の確立とその物性評価、およびデバイス応用への道を拓くことである。

本研究ではペロブスカイト類型物質のうち、特に、優れた電気光学効果を示し、オプトエレクトロニクス材料として期待の大きいペロブスカイト型強誘電体 (Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> [PLZT と省略]、および将来のエレクトロニクス分野に多大な影響を与えると思われるペロブスカイト類型酸

化物高温超伝導体を取りあげ、新しい作製プロセスの提案も含めた薄膜化プロセスの検討と、作製された薄膜の種々の特性の測定、およびそれを用いてデバイス応用を試みた。

本論文は、その経緯をまとめたもので全編6章よりなる。以下にその概略を各章ごとにまとめる。

## 第1章 序 論

本章では、本研究を行なうに至った動機について述べ、ペロブスカイト型酸化物の薄膜化に関する研究の歴史を概観し、本研究の意義と目的を明らかにした。

## 第2章 ペロブスカイト型酸化物薄膜の作製

本章では、薄膜作製装置、基板材料、形成方法について検討を行った。

ペロブスカイト型酸化物のような複雑な多元系酸化物薄膜の作製は、イオンプロセスの一種であるスパッタ法が適していると考えられる。

そこで、本研究では幅広い条件の設定が可能な高周波マグネトロンスパッタ法を、また新たなスパッタプロセスの展開として、多元スパッタ法を用いて酸化物薄膜を作製した。試作した多元スパッタ装置の基本構成を図1に示す。4個のターゲットが、基板位置に焦点を結ぶように傾いて配置している。このような個別ターゲットを用いることにより、組成設定の精密化、結晶構造の制御等の種々の新しい展開が期待できる。その可能性を実証する一例として、ペロブスカイト型酸化物の人工超格子 (Pb, La)  $\text{TiO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  作製を試み、100 Å 程度の変調波長までの薄膜の作製が可能であることを示した。

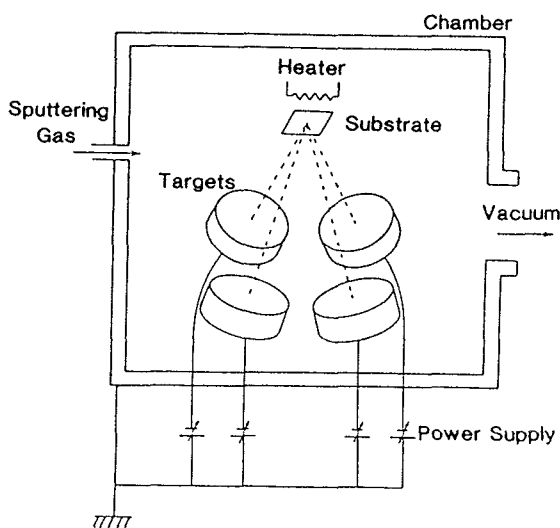


図1 試作した多元スパッタ装置の概要

## 第3章 PLZT系強誘電体薄膜の物性

本章では、スパッタ法によるペロブスカイト型強誘電体 PLZT の薄膜を作製し、その物性測定を行った。

高周波マグネトロンスパッタ法を用い、PLZT系酸化物がサファイアc面基板上に良好にエピタキシャル成長し、かつ透光性に優れた薄膜が形成される条件を探索した。薄膜のエピタキシャル成長は基板温度のみに影響を受け、550°C以上の条件で達成されることが判った。また、スパッタガス圧が0.6Pa以下の低い場合に、緻密な繊維状組織を有する透光性のよい薄膜が得られることを見いだした。ガス圧0.4Pa、基板温度580°Cの最適条件のもとで、光伝搬損失が10dB/cm以下の透明

な PLZT 膜が得られた。この PLZT 薄膜は、弱誘電性ととともに1000以上の比較的高い誘電率を示した。また、各薄膜は同組成のバルクセラミックスと同じキュリー点を示した。次に、従来測定例の少ない、薄膜における強誘電体の諸特性の測定を試みた。膜の圧電性については、ペロブスカイト型強誘電体薄膜で弾性表面波の励振に初めて成功し、表面波電気機械結合係数を  $k^2=0.85\%$  と決定した。また、薄膜における電気光学効果の測定方法を検討し、膜面垂直透過光の微小リターデーション変化の検出方法を確立した。PLZT 薄膜では La 量の増加にともない 1 次電気光学効果、メモリー効果、2 次電気光学効果等が段階的に変化し、PLZT バルクセラミックスの効果と一致した。

なお、薄膜における電気光学効果の測定は、本研究が初めてである。

一方、上述の単一ターゲット高周波スパッタ法

では Zr 元素と Pb 元素の化学親和力が小さいために、結晶性の良い 4 元素 PLZT 薄膜を得ることは困難であった。この問題点の解決のため多元スパッタ法を用いて成膜中の組成変化を行ない、Zr のない 3 元素 (Pb, La)TiO<sub>3</sub> を、基板と PLZT との間にバッファ層として挿入することにより、結晶性の優れた PLZT エピタキシャル薄膜の作製に成功した。この薄膜で測定された電気光学特性を図 2 に示す。電気光学効果の大きい PLZT セラミックスに特徴的な、ヒステリシスの大きい 2 次効果が認められる。2 次電気光学定数は  $R = 4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  と見積られ、薄膜においてもセラミックスと同程度の大きな値を得ることができた。

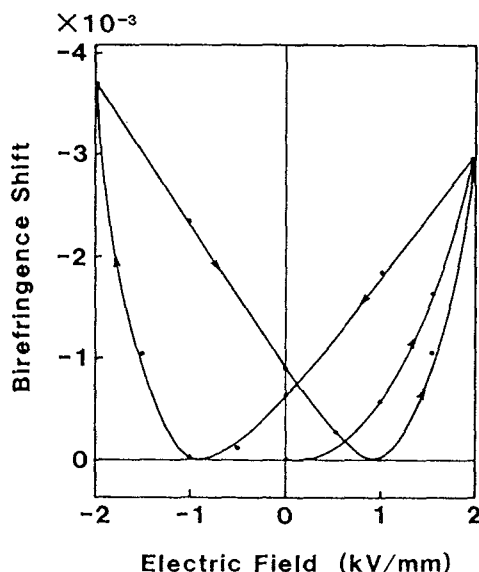


図 2 PLT バッファ層を用いてエピタキシャル成長させた PLZT 薄膜の電気光学特性 (電界強度と複屈折変化の関係)

#### 第 4 章 酸化物超伝導体薄膜の物性

ペロブスカイト類型の La 系, Y 系, Bi 系および Tl 系の各酸化物超伝導薄膜をマグネトロンスパッタ法により作製し、バルクセラミックスと同程度の超伝導臨界温度 ( $T_c$ ) を有する薄膜の作製条件と、得られた膜の基礎的な特性について検討を行なった。

初めに、酸化物超伝導体の一連の発見のきっかけとなった (La, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の薄膜化を行ない、バルクセラミックスと同程度の超伝導特性は成膜後 80 時間程度の長時間アニールを行なうことにより得られることを明らかにした。特に基板として SrTiO<sub>3</sub>(100) 面を用いた場合は、エピタキシャル (La, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 薄膜が得られた。この結果をもとに超伝導性出現の考察を行ない、酸化物超伝導薄膜においては、金属元素の組成比、結晶構造に加えて酸素量の微妙な制御が必要であることを明らかにした。

次に、液体窒素温度以上で超伝導を示すことで注目を集めた Y 系 (RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) 超伝導体薄膜

の作製については、基本作製条件を検討した結果、正方晶-斜方晶相変態点以下の低温において as-grown 超伝導薄膜の実現が可能であることが判った。そこで薄膜の酸化にスパッタ中のプラズマ放電を利用し、600~650℃の低温で、as-grown 超伝導薄膜を作製した。この低温合成 R<sub>Ba</sub><sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜について電流輸送機構を考察し、これらの膜では超伝導電流は超伝導領域のウィーク・リンクに支配されていることを明らかにした。

臨界温度が100K以上の Bi 系および Tl 系酸化物超伝導体については、成膜後に酸素中アニールを行ない、それぞれバルクセラミックスと同程度の特性を有する薄膜製作に成功した。Bi 系超伝導体の高 T<sub>c</sub> 相 (T<sub>c</sub>>100Kの相) の単相薄膜は、基板温度800℃で成膜した後、845℃以上で5時間程度アニールすることにより得られることが判った。その際の薄膜の酸素アニール効果を考察し、アニールにより高 T<sub>c</sub> 相の結晶性が向上し、また Cu の原子価数が増えることを示した。Tl 系超伝導薄膜については Tl 元素の高蒸気圧を考慮して基板加熱なしで成膜し、その後アニールで結晶化させた。Tl 系高 T<sub>c</sub> 相の薄膜においては、ゼロ抵抗温度118Kという高い超伝導臨界温度が得られた。

Bi 系、Tl 系超伝導体は層状構造が特徴となっており、隣接する Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>あるいは Tl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 層間の Cu-O 面数が異なる幾つかの結晶相が存在する。3面までの構造がバルクセラミックスで確認されており、臨界温度は経験的に Cu-O 面数の増加とともに上昇する。4面以上の構造を作るため、結晶構造に対応する薄層の順次積層を多元スパッタを用いて行ない、Bi 系複合層状構造の結晶構造の制御を試みた。この方法により Cu-O 面が2~5面からなる単相 Bi 系薄膜が実現した。初めて作製された4面構造の薄膜のX線回折パターンと超伝導特性を図3に示す。X線回折パターンの主なピークは c=43Å で指数付けでき、Cu-O 4面構造と c 軸配向膜が形成されていることが判る。この膜は図のようにオンセット温度90Kの超伝導特性を示した。この一連の実験により、超伝導臨界温度は Cu-O 3面で極大(110K)となり、4面構造は90K、5面構造は抵抗の高い物質

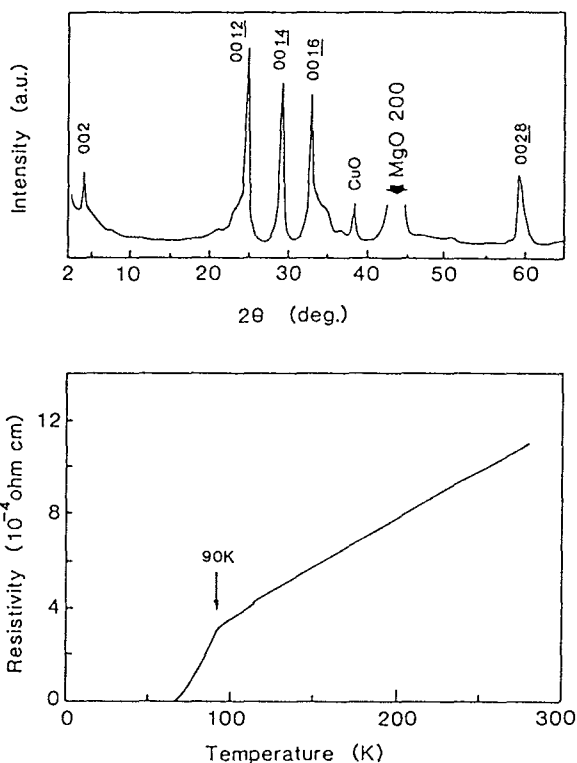


図3 多元スパッタを用いて作製した Cu-O 4 面構造の Bi 系薄膜の X 線回折と超伝導特性

となることを明らかにした。

## 第5章 ペロブスカイト型酸化物薄膜の電子デバイスへの応用

本章では、第3章、第4章において作製した強誘電体 PLZT 系薄膜および酸化物超伝導体薄膜の、デバイス化の基礎的検討を行なった。

PLZT 系薄膜の応用に関しては、大きな電気光学効果と電圧効果および高透光性を利用して、オプトエレクトロニクスの要素デバイスの要素デバイスとなる各種光応用デバイスを試作した。PLZT 薄膜の光導波路への応用には、イオンビームエッチングを用いてリッジ型 3 次元光導波路に加工する方法を採り、また電極部での反射を避けるため電極と導波路の間のバッファ層としてアモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を挿入した。具体的なデバイスとして、PLZT 薄膜の電気光学効果を利用した光干渉計、PLZT 薄膜の電圧効果による弾性表面波を用いた音響光学光偏向器等の試作、基本動作の確認を行ない、この種の薄膜を用いた光デバイスを初めて実現した。また超高速動作可能な光スイッチとして、図4に示す全反射型 PLZT 薄膜

導波路光スイッチの試作を行なった。この素子では、ポート1から入射した光は通常はポート3に出光するが、電極に電圧が加わると電気光学効果によりその部分の薄膜の屈折率が低下し、光は全反射されてポート4にスイッチされる。PLZT 薄膜を用いたことによりスイッチング動作電圧は4.7Vと低電圧化が実現できた。これは同一形状の  $\text{Ti}$  拡散  $\text{LiNbO}_3$  導波路スイッチの  $1/10$  程度の値であった。また2GHzの高周波応答も確認した。測定系の改善によりさらにスイッチの応答周波数上限が延びて行くものと思われる。

酸化物超伝導体薄膜に関してはまだデバイス化の具体的な段階ではないが、応用上興味のある基板上への作製を試みるとともに、基本的素子の試作を行なった。 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  酸化物超伝導薄膜を、デバイス応用上重要と考えられるガラス、サファイア、 $\text{Si}$  基板上に作製し、バッファ層を用いることにより超伝導特性が現れることを見いだした。特に  $\text{Si}$  基板上に  $\text{CaF}_2$  エピタキシャル膜を用いた場合には、酸化物超伝導体膜のダブル・ヘテロ・エピタキシャル成長が可能であることを指摘した。また簡単な素子の応用例として、熱制御型臨界電流可変ジョセフソン素子を試作し、一種の3端子素子としての動作を確認した。

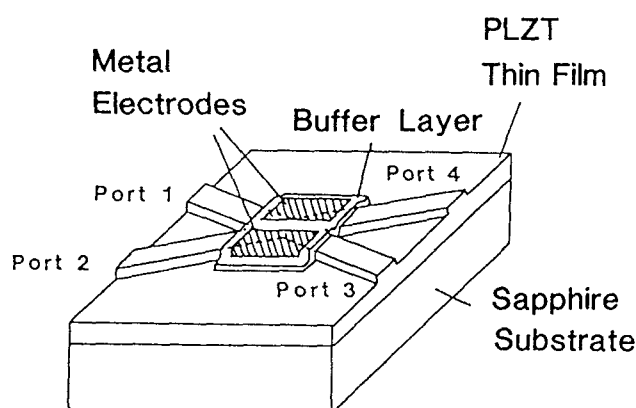


図4 サファイア基板上的 PLZT エピタキシャル薄膜を用いた全反射型光スイッチの構成

## 第 6 章 結 論

本論文は、従来、主としてバルクセラミックスの形態で用いられてきたペロブスカイト型酸化物の薄膜化に関して、スパッタ法を用いて作製法を詳細に検討し、また得られた薄膜の特性を明らかにし、それを用いたデバイス応用の可能性を探索した一連の結果を述べたものである。その中で特にペロブスカイト型強誘電体 PLZT 薄膜に対しては、測定法を開発し、電圧特性、電気光学特性を初めて明らかにした。ペロブスカイト類型酸化物超伝導薄膜については、多元スパッタ法を用いて、結晶構造の人工的な制御を試みた。また、デバイス応用として電気光学 PLZT 薄膜を用いた高速光スイッチを試作し、動作特性、高周波応答特性を確認した。本研究の結果は、この種の膜作製プロセスの向上をもたらすとともに、ペロブスカイト型酸化物薄膜を応用した電子デバイスの今後の発展に寄与し得るものと考えている。

## 審 査 結 果 の 要 旨

ペロブスカイト型構造の酸化物は、強誘電性、超伝導性等の多様な物性に富むため、薄膜化により新機能デバイスの実現が期待されている。本研究では、従来作製が困難とされてきたこの種の材料の薄膜化をとり上げ、作製条件を詳細に検討し、優れた特性の薄膜作製に成功し、さらに薄膜作製プロセスの新しい展開を行った。本論文は、この研究の経緯をとりまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、ペロブスカイト型酸化物薄膜の基本的な形成方法について述べている。スパッタ法がこの種の材料の薄膜化に適していること、特に新たに試作した多元スパッタを用いると組成設定の精密化に加えて結晶構造の制御等の新しい展開が可能なことを、ペロブスカイト人工超格子で初めて実証している。

第3章では、ペロブスカイト型強誘電体 PLZT の薄膜作製とその物性について述べている。サファイア c 面基板上に、透光性に優れたエピタキシャル PLZT 薄膜が成長する条件を決定し、エピタキシャル薄膜の強誘電体諸特性の測定に初めて成功している。特にこの材料でいちばん期待されている電気光学特性については、薄膜における測定方法を確立している。さらにバルクセラミックスと同程度の大きな電気光学特性を示す PLZT 薄膜を、多元スパッタ法を用いてエピタキシャル構造の制御を行い実現に成功している。

第4章では、各種ペロブスカイト類型酸化物超伝導薄膜の作製とその物性について述べている。特に、実用上重要となる薄膜の低温合成について Y 系材料で検討を行い、600℃程度の低温で超伝導薄膜作製に成功している。また複合層状構造の Bi 系超伝導薄膜において、多元スパッタ法を用いて薄膜成長過程の制御を試み、結晶構造が制御可能であることを示している。この結果、従来バルクセラミックスでは単相として得られていない Bi 系材料を実現し、基礎科学的にも有用な知見を提供している。

第5章では、第3、4章で作製した薄膜のデバイス応用の可能性について検討している。透光性に優れた強誘電体 PLZT 薄膜を用いて、各種光デバイスの試作を示している。特に全反射型電気光学導波路光スイッチは、従来の材料を用いたものより低電圧駆動を実現し、高速動作も確認している。酸化物超伝導体薄膜に関しては、応用上重要なガラス、サファイア、Si 基板上に作製し、バッファ層を用いることにより超伝導特性が現れることを明らかにしている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、ペロブスカイト型酸化物の薄膜作製法を詳細に検討しながら、得られた薄膜の物性を明らかにし、電子デバイスへの応用の可能性も探索した結果、種々の新しい知見を得るとともにこの種の物質の薄膜作製プロセスの向上をもたらしたもので、応用物理学および薄膜物性工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。